

09/976,296

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03078114
PUBLICATION DATE : 03-04-91

APPLICATION DATE : 21-08-89
APPLICATION NUMBER : 01214484

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : FUJII AKIYUKI;

INT.CL. : G11B 5/66

TITLE : MAGNETIC RECORDING MEDIUM

ABSTRACT : PURPOSE: To improve corrosion resistance and wear resistance by forming iron oxide of a specific gamma type on a substrate.

CONSTITUTION: The iron oxide of the gamma type having general formula $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_3$, where Fe is iron, M is one kind of the element among cobalt Co, copper Cu, titanium Ti, vanadium V, niobium Nb, etc., x is 0.01 to 0.1 number, is formed on the substrate. The iron oxide of the gamma type having the excellent magnetic characteristics and corrosion resistance and wear resistance is obtd. on the substrate having lower heat resistance by using an ECR plasma CVD method or ECR sputtering method. The corrosion resistance and wear resistance are improved in this way.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

Hc too low

DERWENT-ACC-NO: 1991-143247

DERWENT-WEEK: 199120

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Plasma deposited magnetic recording
medium - based
complex oxide of iron with cobalt,
copper, rhodium,
ruthenium, palladium, osmium, titanium,
vanadium or
niobium

PATENT-ASSIGNEE: MATSUSHITA ELEC IND CO LTD[MATU]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0214484 (August 21, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	MAIN-IPC	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 03078114 A	000	N/A	April 3, 1991	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 03078114A	August 21, 1989	N/A	1989JP-0214484

INT-CL (IPC): G11B005/66

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03078114A

BASIC-ABSTRACT:

Medium has, on substrate, gamma-type iron oxide magnetic layer which has formula $(Fe_{1-x}M_x)_2O_3$ and is deposited in plasma state generated by ECR (electron cyclotron resonance). (M = one of Co, Cu, Rh, Ru, Pd, Os, Ti, V or Nb; x = 0.01 - 0.1).

ADVANTAGE - Magnetic properties and recording fidelity are

improved by
utilising activity of ECR plasma.

In an example after plasma chamber was evacuated, O₂ gas was introduced.

Microwave power (2.45 GHz, 500 W) was applied and ECR plasma was generated by electromagnet in 875 G magnetic field. Cobalt acetyl.acetone and iron

acetyl.acetone were vapourised, which were introduced into reaction chamber

together with N₂ carrier gas. Fe_{1.9}Co_{0.1}O₃ iron oxide layer (0.2 micron thick)

was provided on Al disc substrate (50 deg.C) having plated Ni-P. The magnetic

layer had 1250 kg/mm² Vicker's hardness, 950 Oe H_c, 4850 G B_s, 4120 G B_r and

0.85 B_r/B_s.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

DERWENT-CLASS: L03 T03 V02

CPI-CODES: L03-B05J;

EPI-CODES: T03-A01A1; V02-A01B2;

PAT-NO: JP403078114A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03078114 A
TITLE: MAGNETIC RECORDING MEDIUM
PUBN-DATE: April 3, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
AOKI, MASAKI
TORII, HIDEO
FUJII, AKIYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP01214484

APPL-DATE: August 21, 1989

INT-CL (IPC): G11B005/66

US-CL-CURRENT: 428/329

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve corrosion resistance and wear resistance by forming iron oxide of a specific gamma type on a substrate.

CONSTITUTION: The iron oxide of the gamma type having general formula $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$, where Fe is iron, M is one kind of the element among cobalt Co, copper Cu, titanium Ti, vanadium V, niobium Nb, etc., x is 0.01 to 0.1 number, is formed on the substrate. The iron oxide of the gamma type having the excellent magnetic

characteristics and
corrosion resistance and wear resistance is obtd. on the
substrate having lower
heat resistance by using an ECR plasma CVD method or ECR
sputtering method.
The corrosion resistance and wear resistance are improved in
this way.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平3-78114

⑤ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)4月3日

G 11 B 5/66

E

7177-5D

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全9頁)

⑭ 発明の名称 磁気記録媒体

⑰ 特 願 平1-214484

⑱ 出 願 平1(1989)8月21日

⑲ 発 明 者 青 木 正 樹 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 鳥 井 秀 雄 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 藤 井 映 志 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
 ⑳ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
 ㉑ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明 細 書

1、発明の名称

磁気記録媒体

2、特許請求の範囲

(1) 基板上に形成した一般式 $(Fe_{1-x}M_x)_2O_3$ を有するガンマタイプの酸化鉄(ただし、Fe は、鉄、Mは、コバルト(Co)、銅(Cu)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、タタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)のうちのいずれか一種の元素で、xは、0.01~0.1の数)であらわされることを特徴とする磁気記録媒体。

(2) 基板上に形成した一般式

$(Fe_{1-x}Co_xM_x)_2O_3$ を有するガンマタイプの酸化鉄(ただし、Feは、鉄、Coはコバルト、Mは、銅(Cu)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、タタン(Ti)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)のうちのい

れか一種の元素で、xは、0.01~0.1の数)

であらわされることを特徴とする磁気記録媒体。

(3) 鉄(Fe)およびM(ただし、Mは、Co、Cu、Rh、Ru、Pd、Os、Ti、V、Nbのうちのいずれか一種の元素でxは0.01~0.1の数)を含有する金属キレート、金属カーボニルあるいは、フェロセン類の蒸気と反応ガスとしての酸素ガス(O_2)あるいは、亜酸化窒素ガス(N_2O)を $10^2 \sim 10^6$ Torrに減圧されたチャンバー内に導入し、電子サイクロトロン共鳴(ECR)により生じたプラズマ中でこれらの蒸気を分解させ基板上に一般式 $(Fe_{1-x}M_x)_2O_3$ のガンマタイプの酸化鉄(ただし、Mは、Co、Cu、Rh、Ru、Pd、Os、Ti、V、Nbのうちのいずれか一種の元素でxは0.01~0.1の数)を析出させることを特徴とする酸化鉄磁気記録媒体の製造方法。

(4) 鉄(Fe)、コバルト(Co)およびM(ただし、MはCu、Rh、Ru、Pd、Os、Ti、V、Nbのうちのいずれか一種の元素で

xは、0.01~0.1の数)を含有する金属キレート、あるいは、フェロセン類の蒸気と反応ガスとしての酸素ガス(O_2)あるいは、亜酸化窒素ガス(N_2O)を $10^{-2} \sim 10^{-5}$ Torrに減圧されたチャンバー内に導入し、電子サイクロトロン共鳴(ECR)により生じたプラズマ中でこれらの蒸気を分解させ基板上に一般式

$(Fe_{1-x}Co_xM_x)_2O_3$ のガンマタイプの酸化鉄(ただし、Mは、Cu, Rh, Ru, Pd, Os, Ti, V, Nbのうちのいずれか一種の元素でxは0.01~0.1の数)を析出させることを特徴とする酸化鉄磁気記録媒体の製造方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、高密度の記録再生を可能とする、酸化鉄系ディスク状の磁気記録媒体および、製造方法に関するものである。

従来の技術

従来、ディスク状の磁気記録媒体(ハードディス

クタイプの酸化鉄)の薄膜媒体は、酸化物であるため、金属媒体と比較して、耐食性および耐摩耗性は、優れているが、作成工程が複雑でしかも、一度で $r-Fe_2O_3$ 膜が作成できず、必ず、大気中酸化処理(300℃以上)が必要である。このため基板としては、耐熱性のある、アルマイト付きアルミディスクしか使用できないという欠点を有している。

課題を解決するための手段

本発明は、前記課題を解決するため、従来のスパッタ法や、メッキ法ではなく、電子サイクロトロン共鳴(ECR)により生成したプラズマの活性さを利用したECRプラズマCVD法あるいは、ECRスパッタリング法によって、耐熱性の少ない基板上に直接耐食性、耐摩耗性の少ないガンマタイプの酸化鉄系の磁気記録媒体およびその製造方法を提供するものである。

作用

発明者らは、ECRプラズマCVD法あるいは、ECRスパッタ法を用いることによって耐熱性の

ク、フロッピーディスク)は、主に、 $r-Fe_2O_3$ 系塗布型の磁気媒体が用いられてきた。しかし記録密度を上げるために最近では、塗布型に変わり、薄膜の磁気記録媒体が用いられるようになってきた。(例えば、電子通信学会論文誌Vol. J63-C No.9 1980年 ページ609~616、金属1986年11月号 ページ38~43、セラミックス 24巻 No.1 1989年 ページ21~24)これらの薄膜媒体は、主にスパッタ法やメッキ法にて、生産されてきた。

発明が解決しようとする課題

塗布媒体の代わりに薄膜媒体を用いれば記録密度を向上できることは、良く知られており、数多くの研究がなされている。しかしながら従来の薄膜媒体であるコバルト-ニッケル系(Co-Ni系)コバルト-ニッケル-リン系(Co-Ni-P系)媒体は、金属媒体であるため耐食性、および耐摩耗性において、問題があり、耐食性と耐摩耗性を向上させるため2層以上の保護膜を必要としなければならない。又、 $r-Fe_2O_3$ (ガンマ

少ない基板上に磁気特性および耐食性、耐摩耗性が優れた、ガンマタイプの酸化鉄が得られることを見いだした。すなわち、FeおよびM(ただしMは、Co, Cu, Rh, Ru, Pd, Os, Ti, Vのうちのいずれか一種の元素でxは0.01~0.1の数)を含有する金属キレート、例えばコバルトアセチルアセトン($Co(C_5H_7O)_2$)および鉄アセチルアセトン($Fe(C_5H_7O)_2$)、の蒸気と反応ガスとしての酸素あるいは亜酸化窒素を減圧された反応容器(チャンバー)に導入して、ECRプラズマ(周波数2.45GHz、電力0.5W/cm²以上)を発生させ基板上に直接にガンマタイプの酸化鉄系結晶を析出させるものである。

このように低温で直接ガンマタイプの酸化鉄の析出が可能となるのは、電子サイクロトロン共鳴吸収によるプラズマは、通常のスパッタリングやプラズマCVDと比較して、化学反応を低温で引き起こす活性なラジカルやイオン等の化学種が非常に多く、しかも金属キレート、カーボニル、フェロセン等の分子構造によるものと考えられる。

又は反応ガスとして、亜酸化窒素を使用した場合は、より低温でガンマタイプの酸化鉄が成膜できる。又ECRプラズマCVD法やECRスパッタリング法は、通常のプラズマCVD法や、スパッタリング法にくらべて、低温で酸化物、炭化物、窒化物等の高融点物質が合成できるばかりでなく、熱分解析出反応を伴うために低得においても高純度でしかも結晶性の良い微細な柱状構造の膜が得られる。又、ECRスパッタリング法によりガンマタイプの酸化鉄を作成する場合は、ターゲットに鉄、あるいは、酸化鉄を用い、ECRのプラズマ（この場合、酸素とアルゴンの混合ガスを使用）をターゲットに照射して、スパッタリングすることにより直接ガンマタイプの酸化鉄を得ることができる。

実施例

以下本発明の一実施例のECRプラズマCVD法による、ガンマタイプの酸化鉄系膜の製造方法について図面を参照しながら説明する。

図は、ECRプラズマCVD装置の概略図を示

している。図において21はECRの高密度プラズマを発生させるためのプラズマ室、22はECRに必要な磁場を供給する電磁石であり、23は反応室、24はマイクロ波（2.45GHz）導入口、25はプラズマ源となるガスの導入口、26は下地基板、27は基板ホルダーで冷却水により常に基板を一定に保てるようになっている。28、29、30は原料の入った気化器で、31はキャリアガス（N₂）導入口である。32は反応室を強制排気するためのポンプ（油回転ポンプおよび、ターボ分子ポンプ）につながっている排気口である。33は、ECRスパッタを行なう時のターゲットである。

まずプラズマ室21および反応室23内を 1×10^{-4} Torrまで減圧して吸着ガス等を除去する。次にプラズマ室21に導入口25からプラズマ源となる酸素（流量20cc/分）を導入し、導入口24より、2.45GHzのマイクロ波を500W印加して、電磁石により磁界強度を875 GaussとすることによりECRプラズマを発生させる。

その際、電磁石22による発散磁界により発生したプラズマは、プラズマ室21より反応室23に引き出される。また、気化器28、29にそれぞれコバルトアセチルアセトン、鉄アセチルアセトンをおき、それぞれ125℃、115℃に加熱し、その蒸気を酸素キャリア（流量それぞれ2.0cc/分）とともに反応室23内に導入する。導入された蒸気をプラズマ室21内より引き出された活性なプラズマに触れさせることにより30分間反応を行ない、直径9cm、厚さ1.5mmのアルミニウム製ディスク（ニッケル—リンを20μmメッキし表面荒さ、0.003μmに仕上げたもの）上に成膜した。

なお成膜時の基板温度は、約50℃で一定であった。また成膜時の真空度は、 2.0×10^{-4} Torrであった。

得られた膜を解析した結果、組成は、

Fe_{1.0}C_{0.1}O_{1.0}でガンマタイプの酸化鉄であることがわかった。またこの膜の結晶粒径は、約300Åで膜厚は、0.2μmであった。又この

膜の硬さを示すビッカース硬度は、1250 kg/cm²であった。次にこのディスクの磁気特性を測定した結果、保磁力（H_c）950 エールステッド（Oe）、飽和磁束密度（B_s）4850 Gauss（Gs）、残留磁束密度（B_r）4123 Gauss（Gs）B_r/B_s0.85であった。

さらに、このディスクの電磁変換特性を測定した結果（ただし、電磁変換特性は、B_s=5000Gsのマングローズ、フェライトヘッドのギャップ部にセンダースパッタ膜を使用した。ミグタイプのヘッドで、ギャップ長0.6μm、トラック巾15μm、ヘッド浮上量0.2μm、周速13m/secで測定した。）、6MHzにおける、信号対雑音比（SNR）は、50デシベル（dB）であった。又このサンプルを60℃、相対湿度90%の恒温恒湿槽に1000時間放置後のSNRの変化を測定した所-0.8dBであった。

以下同様にして、気化器に入れる原料の種類、ターゲットの種類、反応ガスの種類等を変えた時の結果を表1～12の試料番号2～60に示す。

表-1

試料番号	Feを含有する化合物の種類	Mを含有する化合物の種類	Coを含有する化合物の種類	Fe化合物の酸化温度 (°C)	M化合物の酸化温度 (°C)	Co化合物の酸化温度 (°C)	反応ガスの種類
1	Fe(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂	Co(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂	—	125	115	—	酸素
2	“	“	—	“	105	—	“
3	“	“	—	“	95	—	“
4	Fe(C ₁₂ H ₁₀) ₂	Co(C ₁₂ H ₁₀) ₂	—	85	75	—	“
5	“	“	—	85	70	—	亜酸化酸素
6	Fe(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂	Co(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂	—	115	108	—	“
7	Fe(C ₁₂ H ₁₀ F ₂ O ₂) ₂	Co(C ₁₂ H ₁₀ F ₂ O ₂) ₂	—	104	100	—	酸素
8	Fe(CO) ₅	Co ₂ (CO) ₈	—	5	20	—	“
9	Fe(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂	Co(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂	—	115	89	—	“
10	“	“	—	“	82	—	“
11	“	“	—	“	78	—	“

表-2

試料番号	チャンバー内の真空度 (Torr)	製法	膜の組成	結晶性 (Å)	硬さ (GPa)	膜厚 (nm)	角形比 (Rr/Rs)	ヒックス強度 (GPa/mm ²)	6 MHzでの信号対雑音比 (SNR) (dB)	80°C時90%1000時間後の3dB劣化 (dB)
1	2.0 × 10 ⁻⁴	ECR-CVD	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	300	1450	4850	0.85	1250	50	-0.81
2	1.8 × 10 ⁻⁴	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	330	1150	4900	0.84	1250	51	-0.72
3	1.5 × 10 ⁻⁴	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	350	950	4850	0.84	1220	49	-0.62
4	1.8 × 10 ⁻⁴	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	310	1350	4900	0.85	1250	51	-0.64
5	“	“	“	320	1330	4940	0.85	1250	50	-0.73
6	“	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	315	1330	4930	0.84	1230	49	-0.65
7	“	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	302	1330	4938	0.85	1240	51	-0.74
8	2.5 × 10 ⁻⁴	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	320	1400	4820	0.84	1245	50	-0.80
9	2.0 × 10 ⁻⁴	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	350	901	4850	0.84	1300	48	-0.43
10	1.8 × 10 ⁻⁴	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	370	850	4930	0.83	1280	47	-0.51
11	1.2 × 10 ⁻⁴	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	300	700	4980	0.82	1220	46	-0.42

表-3

試料番号	Feを含有する化合物の種類	Mを含有する化合物の種類	Coを含有する化合物の種類	Fe化合物の酸化温度 (°C)	M化合物の酸化温度 (°C)	Co化合物の酸化温度 (°C)	反応ガスの種類
12	Fe(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂	Ru(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂	—	115	80	—	亜酸化酸素
13	“	“	—	“	75	—	“
14	“	“	—	“	70	—	“
15	“	Ru(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂	—	“	82	—	“
16	“	“	—	“	77	—	“
17	“	“	—	“	73	—	“
18	“	Mn(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂	—	“	83	—	“
19	“	“	—	“	78	—	“
20	“	“	—	“	74	—	“
21	“	Os(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂	—	“	78	—	“
22	“	“	—	“	73	—	“

表-4

試料番号	チャンバー内の真空度 (Torr)	製法	膜の組成	結晶性 (Å)	硬さ (GPa)	膜厚 (nm)	角形比 (Rr/Rs)	ヒックス強度 (GPa/mm ²)	6 MHzでの信号対雑音比 (SNR) (dB)	80°C時90%1000時間後の3dB劣化 (dB)
12	2.5 × 10 ⁻⁴	ECR-CVD	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	350	870	4950	0.81	1250	45	-0.21
13	2.4 × 10 ⁻⁴	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	335	850	4940	0.81	1251	45	-0.30
14	2.1 × 10 ⁻⁴	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	360	780	4945	0.80	1253	43	-0.31
15	2.3 × 10 ⁻⁴	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	345	950	4900	0.82	1245	46	-0.12
16	2.2 × 10 ⁻⁴	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	350	900	4930	0.82	1245	46	-0.21
17	“	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	352	820	4940	0.81	1250	45	-0.32
18	2.3 × 10 ⁻⁴	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	345	1050	4925	0.84	1240	48	-0.22
19	2.2 × 10 ⁻⁴	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	350	900	4910	0.83	“	47	-0.21
20	2.1 × 10 ⁻⁴	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	358	810	4980	0.83	1245	46	-0.32
21	2.3 × 10 ⁻⁴	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	355	1560	4890	0.84	1250	52	-0.25
22	“	“	Fe _{0.4} Co _{0.6} (<i>μ</i>) ₂ O ₃	339	1201	4915	0.84	1248	51	-0.23

表-5

試料番号	Feを含有する化合物の種類	Mを含有する化合物の種類	Coを含有する化合物の種類	Fe化合物の酸化温度 (°C)	M化合物の酸化温度 (°C)	Co化合物の酸化温度 (°C)	反応ガスの種類
23	Fe(C ₁₂ H ₈ O ₂) ₂	Os(C ₁₂ H ₈ O ₂) ₂	—	115	70	—	亜酸化窒素
24	—	Ti(C ₁₂ H ₈ O ₂) ₂	—	—	65	—	酸素
25	—	—	—	—	62	—	—
26	—	—	—	—	38	—	—
27	—	V(C ₁₂ H ₈ O ₂) ₂	—	—	65	—	—
28	—	—	—	—	63	—	—
29	—	—	—	—	57	—	—
30	Fe(C ₁₂ H ₈ O ₂) ₂	Ca(C ₁₂ H ₈ O ₂) ₂	Co(C ₁₂ H ₈ O ₂) ₂	—	88	103	亜酸化窒素
31	—	—	—	—	85	100	—
32	—	—	—	—	80	98	—
33	—	—	—	—	—	—	—

表-6

試料番号	チャンバー内の真空度 (Torr)	製膜方法	膜の組成	結晶性 (Å)	保磁力 (Gs)	線径 (μm)	角形比 (Bar/Å)	ピンカーズ (Å/μm ²)	5 MHzでの信対雑音比 (SNR) (dB)	60°C時30%100時間後のSNR変化 (dB)
23	2.2 × 10 ⁻⁴	ECR-CVD	(Fe _{0.8} Os _{0.2}) ₂ O ₃	335	1065	4945	0.83	1251	50	-0.30
24	2.3 × 10 ⁻⁴	—	(Fe _{0.8} Ti _{0.2}) ₂ O ₃	301	1100	4930	0.84	1248	51	-0.30
25	—	—	(Fe _{0.8} V _{0.2}) ₂ O ₃	315	980	4920	0.82	1245	50	—
26	—	—	(Fe _{0.8} V _{0.2}) ₂ O ₃	321	901	4951	0.81	1252	48	-0.35
27	—	—	(Fe _{0.8} V _{0.2}) ₂ O ₃	325	982	4932	0.82	1220	49	-0.25
28	—	—	(Fe _{0.8} V _{0.2}) ₂ O ₃	328	910	4915	0.81	1240	48	-0.30
29	—	—	(Fe _{0.8} V _{0.2}) ₂ O ₃	331	870	4930	0.81	1245	47	-0.31
30	2.5 × 10 ⁻⁴	—	(Fe _{0.8} Os _{0.2}) ₂ O ₃	275	1689	4750	0.84	1250	52	-0.36
31	—	—	(Fe _{0.8} Os _{0.2}) ₂ O ₃	282	1510	4820	0.85	1252	52	-0.39
32	—	—	(Fe _{0.8} Os _{0.2}) ₂ O ₃	289	1380	4801	0.85	1248	51	-0.30
33	—	—	(Fe _{0.8} Os _{0.2}) ₂ O ₃	295	1120	4805	0.84	1249	52	-0.32

表-7

試料番号	Feを含有する化合物の種類	Mを含有する化合物の種類	Coを含有する化合物の種類	Fe化合物の酸化温度 (°C)	M化合物の酸化温度 (°C)	Co化合物の酸化温度 (°C)	反応ガスの種類
34	Fe(C ₁₂ H ₈ O ₂) ₂	Ru(C ₁₂ H ₈ O ₂) ₂	Co(C ₁₂ H ₈ O ₂) ₂	115	80	108	酸素
35	—	—	—	—	75	100	—
36	—	—	—	—	70	95	—
37	—	Ru(C ₁₂ H ₈ O ₂) ₂	—	—	84	109	—
38	—	—	—	—	78	102	—
39	—	—	—	—	74	96	—
40	—	Pd(C ₁₂ H ₈ O ₂) ₂	—	—	84	109	—
41	—	—	—	—	79	101	—
42	—	—	—	—	75	94	—
43	—	Os(C ₁₂ H ₈ O ₂) ₂	—	—	78	108	—
44	—	—	—	—	73	105	—

表-8

試料番号	チャンバー内の真空度 (Torr)	製膜方法	膜の組成	結晶性 (Å)	保磁力 (Gs)	線径 (μm)	角形比 (Bar/Å)	ピンカーズ (Å/μm ²)	5 MHzでの信対雑音比 (SNR) (dB)	60°C時30%100時間後のSNR変化 (dB)
34	2.4 × 10 ⁻⁴	ECR-CVD	(Fe _{0.8} Os _{0.2}) ₂ O ₃	288	1415	4802	0.84	1240	51	-0.29
35	—	—	(Fe _{0.8} Os _{0.2}) ₂ O ₃	295	1212	4920	0.83	1243	52	-0.30
36	—	—	(Fe _{0.8} Os _{0.2}) ₂ O ₃	302	1051	4950	0.81	1252	49	-0.33
37	2.5 × 10 ⁻⁴	—	(Fe _{0.8} Os _{0.2}) ₂ O ₃	275	1512	4850	0.85	1245	53	-0.21
38	—	—	(Fe _{0.8} Os _{0.2}) ₂ O ₃	284	1410	4880	0.84	1248	52	-0.25
39	—	—	(Fe _{0.8} Os _{0.2}) ₂ O ₃	298	1020	4900	0.82	1251	51	-0.31
40	2.3 × 10 ⁻⁴	—	(Fe _{0.8} Os _{0.2}) ₂ O ₃	291	1215	4820	0.84	1238	50	-0.29
41	—	—	(Fe _{0.8} Os _{0.2}) ₂ O ₃	290	1000	4920	0.83	1240	50	-0.30
42	—	—	(Fe _{0.8} Os _{0.2}) ₂ O ₃	305	901	4950	0.82	1245	49	-0.38
43	2.6 × 10 ⁻⁴	—	(Fe _{0.8} Os _{0.2}) ₂ O ₃	293	1650	4780	0.85	1240	49	-0.49
44	—	—	(Fe _{0.8} Os _{0.2}) ₂ O ₃	282	1512	4830	0.84	1241	50	-0.45

表-9

試料番号	Feを含有する化合物の種類	Mを含有する化合物の種類	Coを含有する化合物の種類	Fe化合物の酸化温度 (°C)	M化合物の酸化温度 (°C)	Co化合物の酸化温度 (°C)	反応ガスの種類
45	Fe(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂		Co(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂	115	70	100	酸素
46	"	"	"	"	65	94	"
47	"	"	"	"	60	94	"
48	"	"	Ti(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂	"	65	108	"
49	"	"	"	"	62	100	"
50	"	"	"	"	58	95	"
51	"	"	V(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂	"	65	108	"
52	"	"	"	"	63	100	"
53	"	"	"	"	57	96	"
54	"	"	Nb(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂	"	75	107	"
55	"	"	"	"	70	98	"

表-10

試料番号	チャンバー内の真空度 (Torr)	製膜方法	膜の種類	膜の組成	結晶粒径 (Å)	膜厚 (nm)	傾斜度 (°)	角形比 (R _r /R _s)	ピンカーズ指数 (Å ² /nm ²)	6 MHzでの信号対雑音比 (SNR) (dB)	60°Cで80%O ₂ 雰囲気中の50%O ₂ 雰囲気後のSNR変化 (dB)
45	2.5 × 10 ⁻⁶	EB-CVD	"	(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃	258	1315	4550	0.84	1242	52	-0.41
46	"	"	"	(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃	289	1225	4550	0.83	1243	51	-0.39
47	"	"	"	(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃	238	1109	4950	0.83	1249	51	-0.39
48	2.6 × 10 ⁻⁶	"	"	(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃	252	1430	4730	0.84	1238	53	-0.40
49	"	"	"	(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃	265	1325	4750	0.83	1242	52	-0.39
50	"	"	"	(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃	259	1051	4920	0.81	1251	51	-0.35
51	2.4 × 10 ⁻⁶	"	"	(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃	282	1350	4610	0.84	1239	50	-0.41
52	"	"	"	(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃	289	1230	4659	0.82	1245	52	-0.39
53	"	"	"	(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃	305	1002	4950	0.81	1252	50	-0.38
54	"	"	"	(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃	290	1240	4730	0.84	1230	51	-0.32
55	"	"	"	(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃	259	1150	4850	0.82	1235	50	-0.31

表-11

試料番号	Feを含有する化合物の種類	Mを含有する化合物の種類	Coを含有する化合物の種類	Fe化合物の酸化温度 (°C)	M化合物の酸化温度 (°C)	Co化合物の酸化温度 (°C)	反応ガスの種類
56	Fe(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂		Co(C ₁₂ H ₁₀ O ₂) ₂	115	65	93	酸素
57	ターゲット組成 (Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃		"	"	"	"	"
58	ターゲット組成 (Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃		"	"	"	"	"
59	ターゲット組成 (Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃		"	"	"	"	"
60	ターゲット組成 (Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃		"	"	"	"	"
61							
62							
63							
64							
65							
66							

表-12

試料番号	チャンバー内の真空度 (Torr)	製膜方法	膜の種類	膜の組成	結晶粒径 (Å)	膜厚 (nm)	傾斜度 (°)	角形比 (R _r /R _s)	ピンカーズ指数 (Å ² /nm ²)	6 MHzでの信号対雑音比 (SNR) (dB)	60°Cで80%O ₂ 雰囲気中の50%O ₂ 雰囲気後のSNR変化 (dB)
56	2.4 × 10 ⁻⁶	EB-CVD	"	(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃	312	980	4915	0.81	1252	50	-0.35
57	4.0 × 10 ⁻⁶	EB-CVD	"	(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃	310	1430	4635	0.84	1210	49	-0.83
58	"	"	"	(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃	292	1350	4750	0.84	1215	50	-0.33
59	"	"	"	(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃	295	1450	4740	0.84	1218	49	-0.40
60	"	"	"	(Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₂ O ₃	312	1215	4830	0.83	1238	50	-0.31
61											
62											
63											
64											
65											
66											

なお特許請求の範囲において、添加物M(Mは、Co, Cu, Rh, Ru, Pd, Os, Ti, V, Nbのうちのいずれか一種の元素)の添加量Xを0.01~1.0に限定したのは、0.01よりxが少ないと、SNRが低下してしまうためであり、xが0.1より多いと加圧減磁がおこるためである。

変1~12より、ECRプラズマCVD法あるいは、ECRスパッタリング法によって得られた、ガンマタイプの酸化鉄磁気記録媒体は、きわめて安定で、磁気特性もおよびSNRのすぐれたものであることがわかる。

発明の効果

以上述べてきたように、本発明によればECRプラズマの活性さを巧みに利用して、基板上に直接磁気特性および信頼性のすぐれた磁気記録媒体が作成できる有益な発明である。

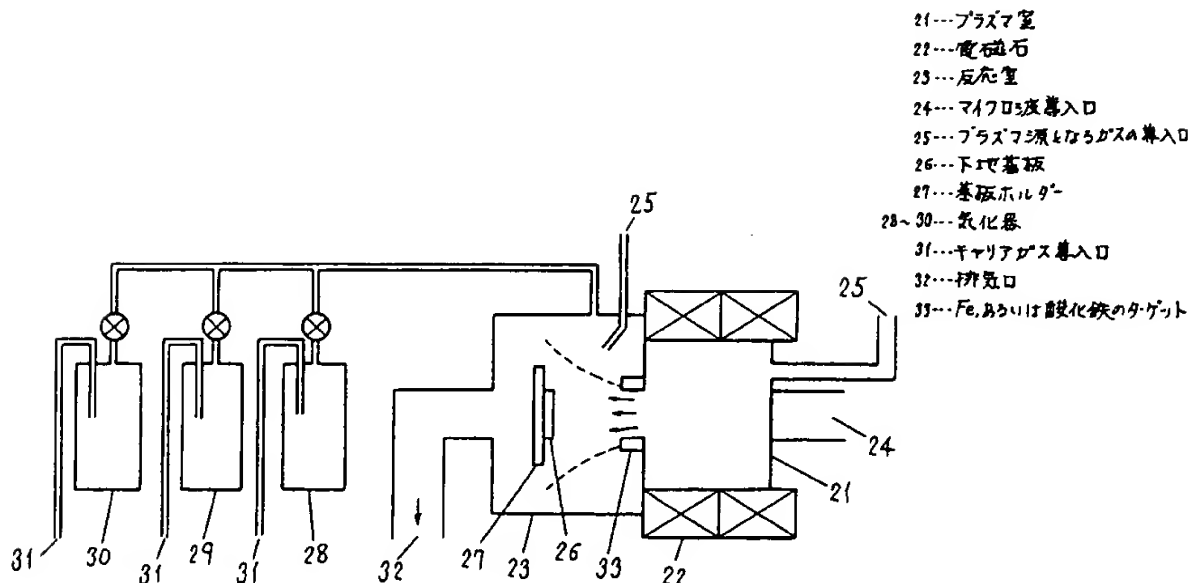
4、図面の簡単な説明

図は本発明の一実施例におけるECRプラズマCVD装置の概略図である。

21...プラズマ室、22...電磁石、23...

...反応室、24...マイクロ波導入口、25...プラズマ源となるガスの導入口、26...下地基板、27...基板ホルダー、28, 29, 30...気化器、31...キャリアガス導入口、32...排気口、33...Fe、あるいは、酸化鉄のターゲット。

代理人の氏名 弁理士 粟野重孝 ほか1名



手続補正書(自発)

平成2年 8月17日

特許庁長官殿

- 1 事件の表示
平成1年特許願第214484号
- 2 発明の名称
磁気記録媒体
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 大阪府門真市大字門真1006番地
名称 (582) 松下電器産業株式会社
代表者 谷井昭雄
- 4 代理人 〒571
住所 大阪府門真市大字門真1006番地
松下電器産業株式会社内
氏名 (6152) 井理士 栗野重幸
(ほか1名)
[連絡先 電話 (東京) 434-9471 井野重幸(リ)]
- 5 補正の対象
明細書の発明の詳細な説明の欄
- 6 補正の内容
明細書第15頁、第16頁、第18頁、第20頁、第21頁、第22頁を別紙(ほか1名)
補正します。

方式表

表-6

項目番号	チャンセル内の気圧 (Torr)	製法	膜の組成	結晶性 (Å)	保磁力 (Oe)	飽和磁密度 (mT)	角形比 (Br/Bs)	ヒックース感度 (Oe/m ²)	6 MHzでの信号対雑音比 (SNR) (dB)	60℃相対湿度90%1000時間後のSNR劣化 (dB)
23	2.2 × 10 ⁻⁴	EB-CVD	(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₃	305	1085	4945	0.83	1251	50	-0.30
24	2.3 × 10 ⁻⁴	"	(Fe _{0.8} Ti _{0.2}) ₂ O ₃	301	1100	4830	0.84	1248	51	-0.30
25	"	"	(Fe _{0.8} Ti _{0.2}) ₂ O ₃	315	980	4820	0.82	1245	50	"
26	"	"	(Fe _{0.8} Ti _{0.2}) ₂ O ₃	321	901	4851	0.81	1252	48	-0.35
27	"	"	(Fe _{0.8} V _{0.2}) ₂ O ₃	325	982	4882	0.82	1230	49	-0.25
28	"	"	(Fe _{0.8} V _{0.2}) ₂ O ₃	328	910	4915	0.81	1240	48	-0.30
29	"	"	(Fe _{0.8} V _{0.2}) ₂ O ₃	331	870	4930	0.81	1245	47	-0.31
30	2.5 × 10 ⁻⁴	"	(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₃	275	1889	4790	0.84	1230	52	-0.35
31	"	"	(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₃	282	1510	4820	0.85	1252	52	-0.39
32	"	"	(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₃	289	1380	4801	0.85	1248	51	-0.30
33	"	"	(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₃	285	1120	4905	0.84	1249	52	-0.32

表-8

項目番号	チャンセル内の気圧 (Torr)	製法	膜の組成	結晶性 (Å)	保磁力 (Oe)	飽和磁密度 (mT)	角形比 (Br/Bs)	ヒックース感度 (Oe/m ²)	6 MHzでの信号対雑音比 (SNR) (dB)	60℃相対湿度90%1000時間後のSNR劣化 (dB)
34	2.4 × 10 ⁻⁴	EB-CVD	(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₃	288	1415	4802	0.84	1240	51	-0.29
35	"	"	(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₃	295	1212	4820	0.83	1243	52	-0.30
36	"	"	(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₃	302	1051	4850	0.81	1252	49	-0.33
37	2.5 × 10 ⁻⁴	"	(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₃	275	1512	4850	0.85	1245	53	-0.21
38	"	"	(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₃	284	1410	4880	0.84	1248	52	-0.25
39	"	"	(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₃	299	1020	4930	0.82	1251	51	-0.31
40	2.3 × 10 ⁻⁴	"	(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₃	291	1215	4830	0.84	1238	50	-0.29
41	"	"	(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₃	290	1030	4820	0.83	1240	50	-0.30
42	"	"	(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₃	305	901	4890	0.82	1245	49	-0.38
43	2.6 × 10 ⁻⁴	"	(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₃	298	1650	4780	0.85	1240	49	-0.49
44	"	"	(Fe _{0.8} Co _{0.2}) ₂ O ₃	282	1512	4830	0.84	1241	50	-0.45

表-5

項目番号	Feを含む化合物の種類	Mを含む化合物の種類	Coを含む化合物の種類	Fe化合物の気化温度 (°C)	M化合物の気化温度 (°C)	Co化合物の気化温度 (°C)	反応ガスの種類
23	Fe(Co, Ni, Al) ₂ O ₃		Co(Co, Ni, Al) ₂ O ₃	115	70	—	亜酸化鉄
24	"		Ti(Co, Ni, Al) ₂ O ₃	"	65	—	酸鉄
25	"		"	"	62	—	"
26	"		"	"	58	—	"
27	"	V(Co, Ni, Al) ₂ O ₃		"	65	—	"
28	"	"		"	63	—	"
29	"			"	57	—	"
30	Fe(Co, Ni, Al) ₂ O ₃	Co(Co, Ni, Al) ₂ O ₃		"	88	103	亜酸化鉄
31	"	"		"	85	100	"
32	"	"		"	80	98	"
33	"	"		"	75	90	"

表-10

試料番号	チャンバー内の真空度 (Torr)	製膜方法	膜の組成	結晶性 (Å)	膜厚 (nm)	結晶粒度 (nm)	角形比 (Br/Bs)	ビッカース硬度 (kg/mm^2)	6 MHzでの信号対雑音比 (SNR) (dB)	60℃相対湿度 90% (1000時間) 後のSNR変化 (dB)
45	2.5×10^{-6}	ECR-CVD	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_2$	238	1315	4850	0.84	1242	52	-0.41
46	"	"	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_2$	239	1225	4830	0.83	1243	51	-0.39
47	"	"	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_2$	238	1109	4850	0.83	1249	51	-0.39
48	2.6×10^{-6}	"	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_2$	232	1430	4730	0.84	1238	53	-0.40
49	"	"	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_2$	265	1325	4790	0.83	1242	52	-0.39
50	"	"	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Ti}_{0.01})\text{O}_2$	239	1051	4920	0.81	1251	51	-0.35
51	2.4×10^{-6}	"	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_{0.01})\text{O}_2$	292	1350	4810	0.84	1239	50	-0.41
52	"	"	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_{0.01})\text{O}_2$	289	1230	4859	0.82	1245	52	-0.39
53	"	"	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{V}_{0.01})\text{O}_2$	305	1002	4830	0.81	1252	50	-0.38
54	"	"	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_2$	230	1240	4730	0.84	1230	51	-0.32
55	"	"	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_2$	239	1150	4850	0.82	1235	50	-0.31

表-11

試料番号	Feを含有する化合物の種類	Mを含有する化合物の種類	Coを含有する化合物の種類	Fe化合物の酸化温度 (°C)	M化合物の酸化温度 (°C)	Co化合物の酸化温度 (°C)	反応ガスの種類
56	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$	$\text{Nb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$	$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$	115	65	93	酸素
57	ターゲット組成 $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$			—	—	—	"
58	ターゲット組成 $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_2$			—	—	—	"
59	ターゲット組成 $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_2$			—	—	—	"
60	ターゲット組成 $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_2$			—	—	—	"
68							

表-12

試料番号	チャンバー内の真空度 (Torr)	製膜方法	膜の組成	結晶性 (Å)	膜厚 (nm)	結晶粒度 (nm)	角形比 (Br/Bs)	ビッカース硬度 (kg/mm^2)	6 MHzでの信号対雑音比 (SNR) (dB)	60℃相対湿度 90% (1000時間) 後のSNR変化 (dB)
56	2.4×10^{-6}	ECR-CVD	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_2$	312	980	4915	0.81	1252	50	-0.35
57	4.0×10^{-6}	ECR-SP	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$	310	1430	4635	0.84	1210	49	-0.83
58	"	"	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_2$	292	1350	4750	0.84	1215	50	-0.33
59	"	"	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_2$	295	1450	4740	0.84	1218	49	-0.48
60	"	"	$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_2$	312	1215	4830	0.83	1238	50	-0.31